

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

K-2162

Applicant : Minoru Yagi  
Title : METHOD FOR STORING HYDROGEN, HYDROGEN CLATHRATE  
COMPOUND AND PRODUCTION METHOD THEREOF  
Serial No. : 10/804,108  
Filed : March 19, 2004  
Group Art Unit :  
Examiner :

Hon. Commissioner of Patents  
P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450

May 19, 2004


SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Sir:

Submitted herewith are certified copies of Japanese Patent Applications No. 2002-178755 filed on June 19, 2002; and No. 2003-024590 filed on January 31, 2003.

Priorities of the above applications are claimed under 35 USC 119.

Respectfully submitted,  
HAUPTMAN KANESAKA & BERNER  
PATENT AGENTS, LLP

by   
Manabu Kanesaka  
Reg. No. 31,467  
Agent for Applicants

1700 Diagonal Road, Suite 310  
Alexandria, VA 22314,

ser. 10/804,108

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年    6 月 1 9 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 1 7 8 7 5 5  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 1 7 8 7 5 5 ]

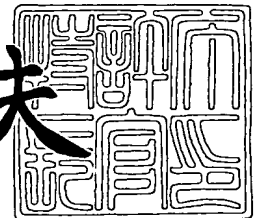
出      願      人                      栗 田 工 業 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

/

2 0 0 4 年    3 月 2 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 4 9 2 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-10608

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 39/16

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿三丁目 4 番 7 号 栗田工業株式会社  
内

【氏名】 八木 稔

【特許出願人】

【識別番号】 000001063

【氏名又は名称】 栗田工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086911

【弁理士】

【氏名又は名称】 重野 剛

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004787

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素包接化合物及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ホスト化合物と水素との接触反応により水素を包接したことを特徴とする水素包接化合物。

【請求項 2】 前記ホスト化合物が多分子系ホスト化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の水素包接化合物。

【請求項 3】 前記ホスト化合物がフェノール系ホスト化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の水素包接化合物。

【請求項 4】 ホスト化合物を溶媒に溶解し、この溶液中に水素を流通しながら前記ホスト化合物を再結晶させると共に前記ホスト化合物の結晶格子中に水素分子を挿入することを特徴とする水素包接化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水素を包接した水素包接化合物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、CO<sub>2</sub>排出に伴う地球環境問題に対処する方策として、水素をエネルギー媒体とする新しいクリーンエネルギーシステムが提案されている。中でも燃料電池は、水素が酸素と結合して水になる際に発生する化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出すエネルギー変換技術であり、自動車のガソリンエンジンに替わる動力源、家庭用オンサイト発電、IT用の直流給電設備として、次世代の最も重要な技術の1つとして注目されている。

【0003】

しかしながら、水素燃料の最大の問題は、その貯蔵法と運搬法にある。

【0004】

即ち、従来、水素の貯蔵法としては、様々な方法が提案され、その一つとして、高圧ガスボンベに水素を気体として貯蔵する方法がある。しかし、このような

高圧貯蔵は、単純ではあるが、厚肉の容器が必要であり、そのため容器の重量が重く、貯蔵・運搬効率が低いために、例えば軽量化が重視される自動車等への適用は困難である。一方、水素を液体として貯蔵する場合には、気体水素に比較して貯蔵・運搬効率は向上するが、液体水素の製造には高純度の水素が必要であること、また液化温度が $-252.6^{\circ}\text{C}$ という低温であり、このような超低温用の特殊な容器が必要であることなど、経済的に問題がある。また、水素貯蔵合金を用いることも提案されているが、合金自体の重量が重く、しかもMg系の軽量な水素貯蔵合金では水素を放出させる使用温度が $300^{\circ}\text{C}$ 近い高温であるなどの問題がある。更には、カーボンナノチューブなどの多孔性炭素素材などを用いることも提案されているが、水素貯蔵の再現性が低く、高圧条件での貯蔵となるなど多くの問題がある。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来の問題点を解決する、新規な水素の貯蔵・運搬方法として有用な、比較的軽量でしかも常温常圧に近い状態で水素を貯蔵することができる水素包接化合物とその製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の水素包接化合物は、ホスト化合物と水素との接触反応により水素を包接したことを特徴とする。

#### 【0007】

ホスト化合物に水素を接触反応させることにより、水素をホスト化合物に対して選択的かつ安定に包接させることができ、水素を常温、常圧条件で貯蔵し、また貯蔵した水素を比較的低温で放出させることができる。

#### 【0008】

本発明において、ホスト化合物としては多分子系ホスト化合物、特にフェノール系ホスト化合物を用いることが好ましい。

#### 【0009】

本発明の水素包接化合物の製造方法は、ホスト化合物を溶媒に溶解し、この溶

液中に水素を流通しながら前記ホスト化合物を再結晶させると共に前記ホスト化合物の結晶格子中に水素分子を挿入することを特徴とするものであり、常温常圧条件にて、ホスト化合物に水素を包接させた水素包接化合物を効率的に製造することができる。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

#### 【0011】

本発明において、水素を包接するホスト化合物については、水素を包接できるものであれば良く、特に限定はされない。

#### 【0012】

ホスト化合物としては、単分子系、多分子系、高分子系、無機系ホスト化合物などが知られている。

#### 【0013】

単分子系ホスト化合物としては、シクロデキストリン類、クラウンエーテル類、クリプタンド類、シクロファン類、アザシクロファン類、カリックスアレン類、シクロトリベラトリレン類、スフェランド類、環状オリゴペプチド類などが挙げられる。また多分子系ホスト化合物としては、尿素類、チオ尿素類、デオキシコール酸類、ペルヒドロトリフェニレン類、トリ- $\alpha$ -チモチド類、ビアンシリル類、スピロビフルオレン類、シクロフォスファゼン類、モノアルコール類、ジオール類、アセチレンアルコール類、ヒドロキシベンゾフェノン類、フェノール類、ビスフェノール類、トリスフェノール類、テトラキスフェノール類、ポリフェノール類、ナフトール類、ビスナフトール類、ジフェニルメタノール類、カルボン酸アミド類、チオアミド類、ビキサンテン類、カルボン酸類、イミダゾール類、ヒドロキノン類などが挙げられる。また、高分子系ホスト化合物としては、セルロース類、デンプン類、キチン類、キトサン類、ポリビニルアルコール類、1, 1, 2, 2-テトラキスフェニルエタンをコアとするポリエチレングリコールアーム型ポリマー類、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラキスフェニルキシレンをコアとするポリエチレングリコールアーム型ポリマー類などが挙げられる。さらに

、無機系ホスト化合物としては、粘土鉱物類、モンモリロナイト類、ゼオライト類などが挙げられる。

#### 【0014】

これらのホスト化合物のうち、包接能力がゲスト化合物の分子の大きさに左右されにくい多分子系ホスト化合物が好適である。

#### 【0015】

多分子系ホスト化合物としては、具体的には、1, 1, 6, 6-テトラフェニル-2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオール、1, 1-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-2-プロピン-1-オール、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-2-ブチン-1, 4-ジオール、1, 1, 6, 6-テトラキス(2, 4-ジメチルフェニル)-2, 4-ヘキサジイン-1, 6-ジオール、9, 10-ジフェニル-9, 10-ジヒドロアントラセン-9, 10-ジオール、9, 10-ビス(4-メチルフェニル)-9, 10-ジヒドロアントラセン-9, 10-ジオール、1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタン-1, 2-ジオール、4-メトキシフェノール、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4'-スルホニルビスフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-エチリデンビスフェノール、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)-p-キシレン、3, 6, 3', 6'-テトラメトキシ-9, 9'-ビー-9H-キサンテン、3, 6, 3', 6'-テトラアセトキシ-9, 9'-ビー-9H-キサンテン、3, 6, 3', 6'-テトラヒドロキシ-9, 9'-ビー-9H-キサンテン、没食子酸、没食子酸メチル、カテキン、ビス- $\beta$ -ナフトール、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラフェニル-

1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジメタノール、ジフェン酸ビスジシクロヘキシルアミド、フマル酸ビスジシクロヘキシルアミド、コール酸、デオキシコール酸、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-カルボキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-カルボキシフェニル)エタン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、1, 2, 4, 5-テトラフェニルイミダゾール、2-tert-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2, 5-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)ヒドロキノン、などが挙げられるが、中でも1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンのようなフェノール系のホスト化合物が包接能力、及び工業的な入手の面で有利である。

#### 【0016】

このようなホスト化合物に水素を包接させて水素包接化合物を製造する方法としては、ホスト化合物を溶媒に溶解して再結晶する際に水素と接触反応させる方法や、水素とホスト化合物を直接接触させる方法、水素雰囲気の状態ではホスト化合物を粉砕しながら直接反応させる方法などがあり、特に限定されるものではないが、ホスト化合物の結晶格子中に水素分子を挿入するためには、ホスト化合物を溶媒等に溶解させてホスト化合物を分子として十分に分散させた後、結晶化する際にゲスト分子である水素と反応させる方が、効率的に包接化合物を製造することができ好ましい。

#### 【0017】

この場合、ホスト化合物を溶解させる溶媒としては、ホスト化合物を溶解できるものであれば良く、ホスト化合物の種類によって適宜選択使用されるが、例えば、前述のフェノール系ホスト化合物等の多分子系ホスト化合物の場合には、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル類、テトラヒドロフラン等のフラン類、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類を用いることができ、これらの中で揮発性の高い溶媒が好ましい。なおさらには、使用するホスト化合物に包接されない溶媒を用いるのが好ましい(得られる水素包接化合物から水素を取り出す際に水素以外の溶媒が水素に混入する可能性があるため)が、ホ



スト化合物、水素および溶媒の3成分で安定な包接化合物を形成する場合もあるので、水素を包接するために必要な溶媒であるならその限りではない。

#### 【0018】

溶液中のホスト化合物の濃度はホスト化合物の種類、溶媒の種類によって溶解度が異なるため特に制限はない。

#### 【0019】

ホスト化合物を溶解した溶液中のホスト化合物と水素とを接触させるには、この溶液中に水素をバブリングするなどして注入すれば良い。これにより、溶液中のホスト化合物が水素と接触して反応すると共に、溶媒が気化蒸発することにより、水素をゲスト分子として包接した水素包接化合物の結晶が析出する。この反応は、常温、常圧にて行うことができる。

#### 【0020】

このようにして得られる水素包接化合物は、用いたホスト化合物の種類、水素との接触条件等によっても異なるが、通常ホスト化合物1モルに対して水素分子0.2～20モルを包接した水素包接化合物である。

#### 【0021】

得られた水素包接化合物は、常温常圧において、長期に亘り水素を安定に包接する。しかも、この水素包接化合物は、水素貯蔵合金と比べ、軽量で取り扱い性にも優れる。この水素包接化合物はガラス、金属、プラスチック等の容器に入れて容易に貯蔵・運搬することができる。

#### 【0022】

また、この水素包接化合物から水素を放出させるには、ホスト化合物にもよるが、30～200℃、特に40～100℃程度に加熱すれば良く、これにより容易に水素包接化合物中から水素を放出させて回収することができる。

#### 【0023】

なお、前述の如く、ホスト化合物を溶媒に溶解させた溶液に水素を流通させて水素包接化合物を製造した場合、通常はホスト化合物と水素の2成分からなる包接化合物が得られるが、使用した溶媒も包接された、ホスト化合物、水素および溶媒の3成分からなる包接化合物が得られる場合もある。この3成分水素包接化

合物から水素を放出させる際に、この溶媒も同時に放出されることを防止するためには、溶媒の放出温度と水素の放出温度との間に、20～30℃以上の差異を有するのが好ましく、特にこの場合に使用する溶媒としては、水素の放出温度よりも沸点の高い溶媒を用いることが好ましい。

#### 【0024】

このようにして、一旦水素を包接した後これを放出したホスト化合物は、再び水素と接触反応させることにより、再度水素を包接した水素包接化合物とすることができる。即ち、ホスト化合物は繰り返し使用が可能である。しかも、一旦水素を包接した後これを放出した固体状態のホスト化合物は、水素の選択的包接能が向上し、水素ガスのみならず、水素を含む混合ガスと接触反応させた場合でも、水素を選択的に包接することが可能となる。

#### 【0025】

このように水素の選択的包接性が向上したホスト化合物であれば、水素を含有する各種のプロセス排ガス中から、水素のみを選択的に回収してエネルギー源等として有効利用することが可能である。

#### 【0026】

##### 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら限定されるものではない。

#### 【0027】

##### 実施例 1

##### [水素包接化合物の製造]

1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(以下「BHC」と略記する) 0.2 g とメタノール 3 ml をサンプル瓶に入れて混合してBHCを溶解させた。この溶液中に市販の水素ガスボンベから水素をバブリングさせると、溶媒であるメタノールが気化蒸発し、結晶化物が得られた。この結晶を室温下で1時間程度風乾して溶媒であるメタノールを蒸発させた(結晶A)。

#### 【0028】

比較のため、BHC 0.2 g をメタノール 3 ml に溶解させたものをそのまま

放置し（水素とは反応させない）、析出してくる結晶を採取した（結晶B）。

### 【0029】

上記で得られた結晶A、BをそれぞれIRスペクトル測定を行った結果を図1、2に、またこれらを重ね合わせたデータを図3に示す。図1～3のIRスペクトル図から明らかなように、結晶Aと結晶BのIRスペクトルは、宿主化合物であるBHCの水素基に由来する $3100\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ の領域及び $1200\text{ cm}^{-1}$ 付近で明らかに異なり、異なる結晶が得られていることが確認された。

### 【0030】

また、この2種類の結晶のTG-DTA測定を行った。測定条件は温度範囲 $25\sim 500^\circ\text{C}$ 、昇温条件は $10^\circ\text{C}/\text{分}$ とした。結晶Aでの結果を図4に、結晶Bでの結果を図5に示す。その結果、結晶Bでは $80\sim 110^\circ\text{C}$ で気化する成分（メタノールと考えられる）が認められるが、結晶Aでは $50^\circ\text{C}$ までと $80^\circ\text{C}$ 付近の2段階で気化する成分があり、結晶Bでは認められなかった $50^\circ\text{C}$ までに気化する成分が存在することがわかった。

### 【0031】

これらの結果より、結晶Aは宿主化合物であるBHC-水素-メタノールの3成分（BHC/水素/メタノール $=1/10/1$ （モル比））から成る包接化合物であり、 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 付近で水素が放出されることが推定された。

### 【0032】

[水素包接化合物の特性確認]

(1) 製造された水素包接化合物（結晶A）を常温常圧でガラス容器に入れて2日間放置した後、再度IRスペクトル測定とTG-DTA測定を行ったところ、いずれも放置前の結晶Aの測定結果とほぼ同等の結果が得られ、水素を安定に貯蔵できることが確認された。

(2) 製造された水素包接化合物（結晶A）をガラス容器に入れ湯浴にて加温することにより $50^\circ\text{C}$ に加熱したところ、水素が発生し、1gの水素包接化合物から、0.06gの水素を回収することができた。この割合は、BHC 1モルに対して水素約10モルを包接したことになる。

(3) (2) で水素を放出させた後の結晶を上記と同様にしてメタノールに溶解させた後、水素をバブリングさせ、溶媒のメタノールを気化蒸発させて結晶を得た。この結晶について、実施例 1 と同様にして風乾した後、I R 測定及び T G - D T A 測定を行ったところ、いずれも結晶 A の測定結果とほぼ同等であり、水素を再度包接して貯蔵することができることが確認された。

(4) (3) で水素を包接した水素包接化合物を上記 (2) と同様に加熱したところ、水素が発生し、1 g の水素包接化合物から 0.06 g の水素を回収することができた。

### 【0033】

これらの結果から、一旦水素を包接した後水素を放出したホスト化合物は、再度ほぼ同量の水素を包接して、放出することができることが確認された。

### 【0034】

#### 【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明の水素包接化合物及びその製造方法によれば、次のような優れた効果が奏される。

- ① 水素を常温、常圧条件で貯蔵することができる。
- ② ①より、耐圧容器、低温容器等が不要であり、比較的小型、軽量な状態で水素を貯蔵・運搬することができる。
- ③ 貯蔵した水素を 50℃ 付近という比較的低い温度で放出させることができる。
- ④ 水素ガスのみならず、混合ガス中の水素分子をも選択的に包接して貯蔵することができる。
- ⑤ 加熱して水素が放出させた後のホスト化合物は、水素と接触反応させることにより再度水素包接化合物を得ることができ、再利用できる。
- ⑥ ⑤で加熱して水素が放出した後のホスト化合物は、水素の包接選択性が極めて高くなり、水素を含む混合ガスに接触させるだけで、選択的な水素貯蔵が可能となる。
- ⑦ ⑥より、工業的な種々のプロセスで発生し、現状では希釈して系外へ排出している水素含有ガスにホスト化合物を接触させることにより、エネルギー源であ

る水素を回収することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 1 で製造された水素包接化合物（結晶 A）の I R スペクトル図である。

【図 2】

実施例 1 で製造されたメタノール包接化合物（結晶 B）の I R スペクトル図である。

【図 3】

図 1 の I R スペクトル図と図 2 の I R スペクトル図を重ね合わせた図である。

【図 4】

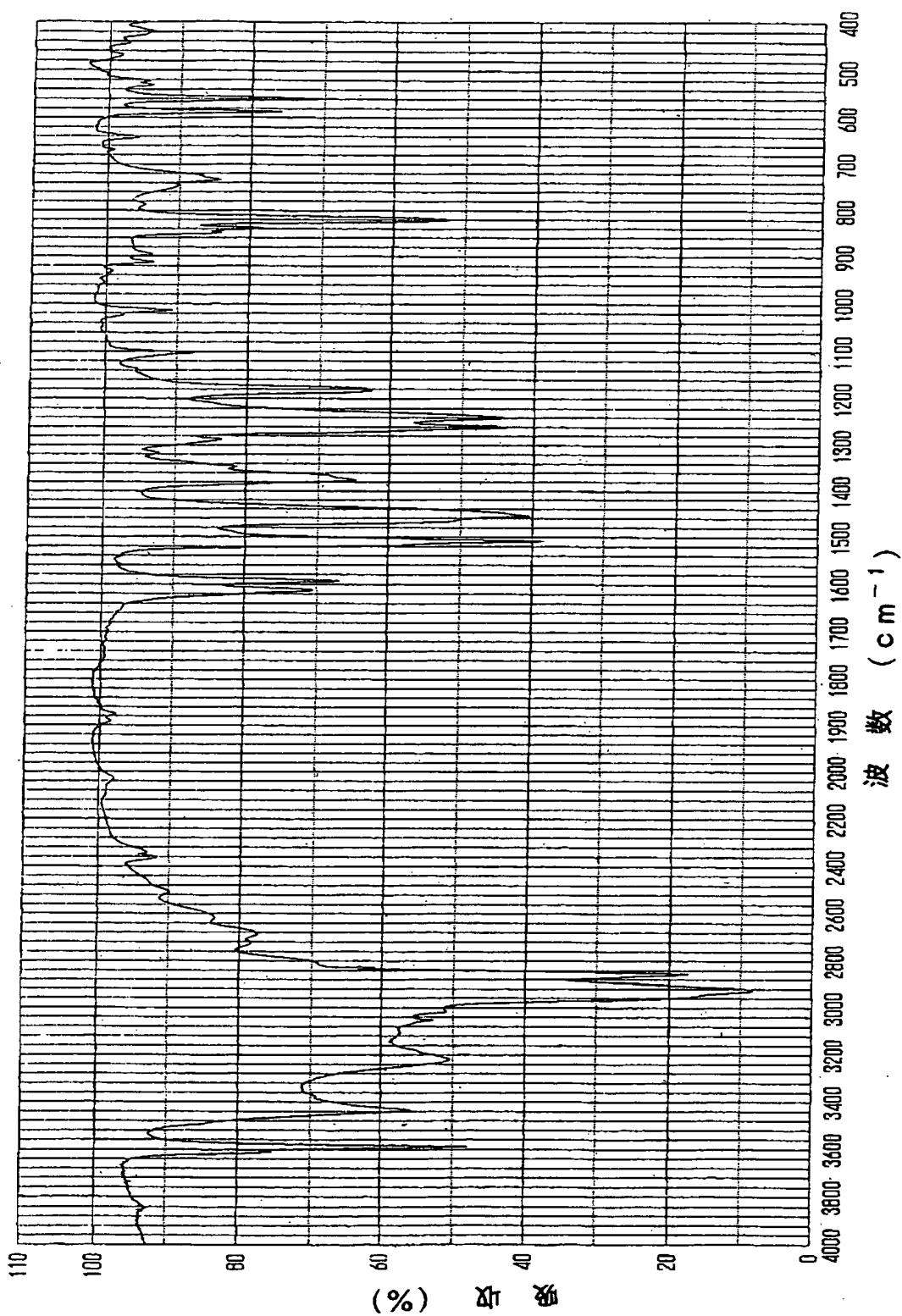
実施例 1 で製造された水素包接化合物（結晶 A）の T G - D T A 測定図である。

【図 5】

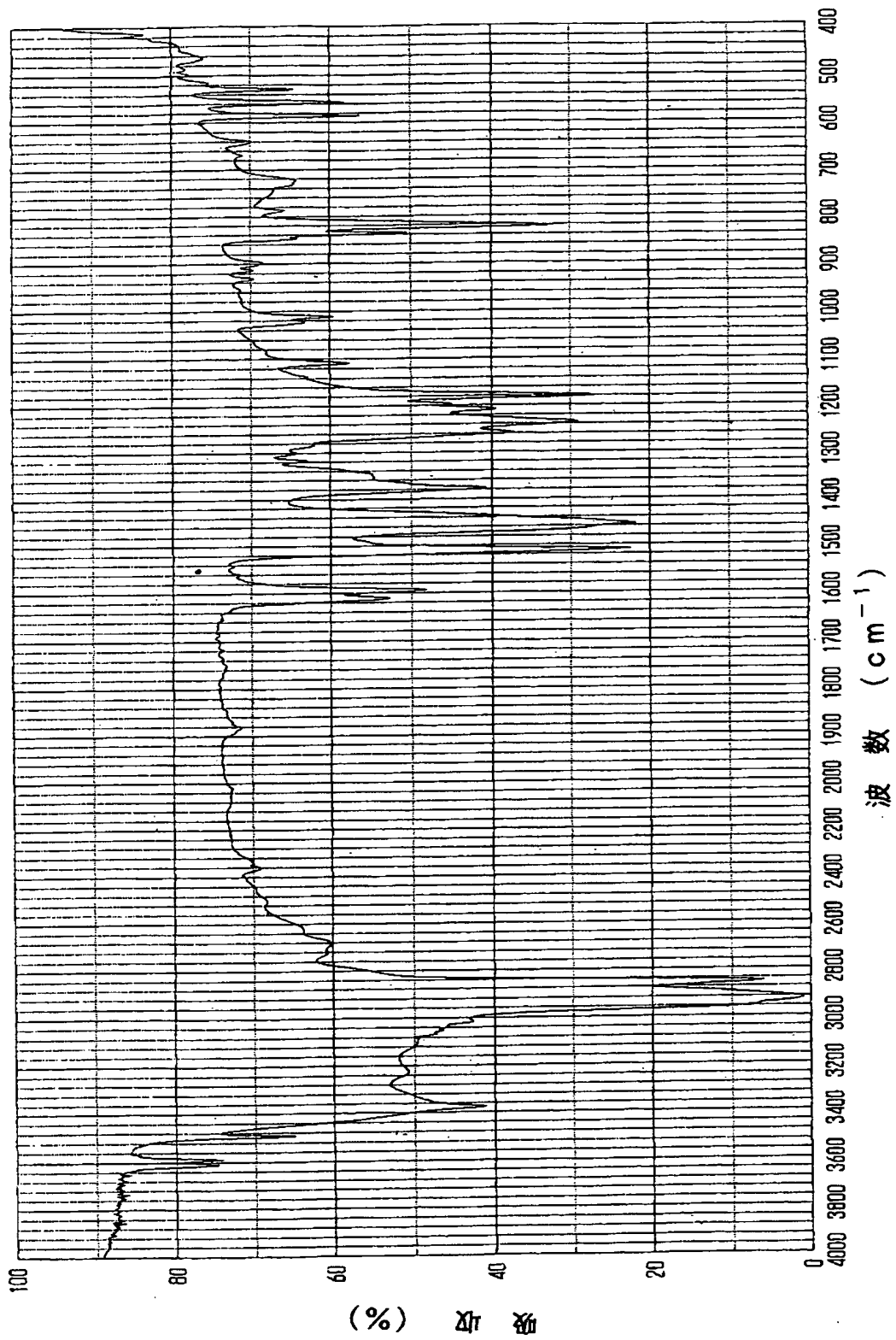
実施例 1 で製造されたメタノール包接化合物（結晶 B）の T G - D T A 測定図である。

【書類名】 図面

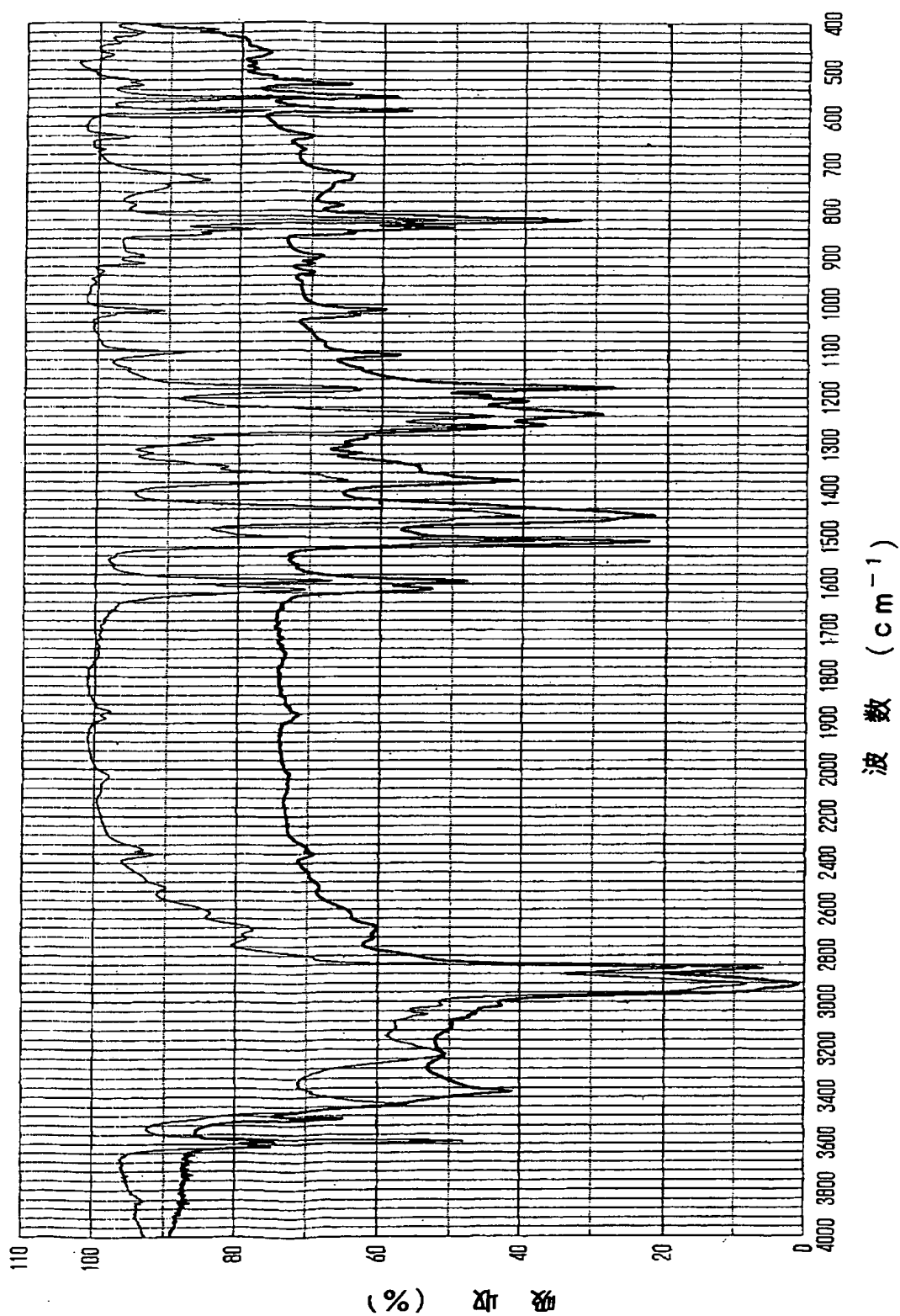
【図 1】



【図 2】

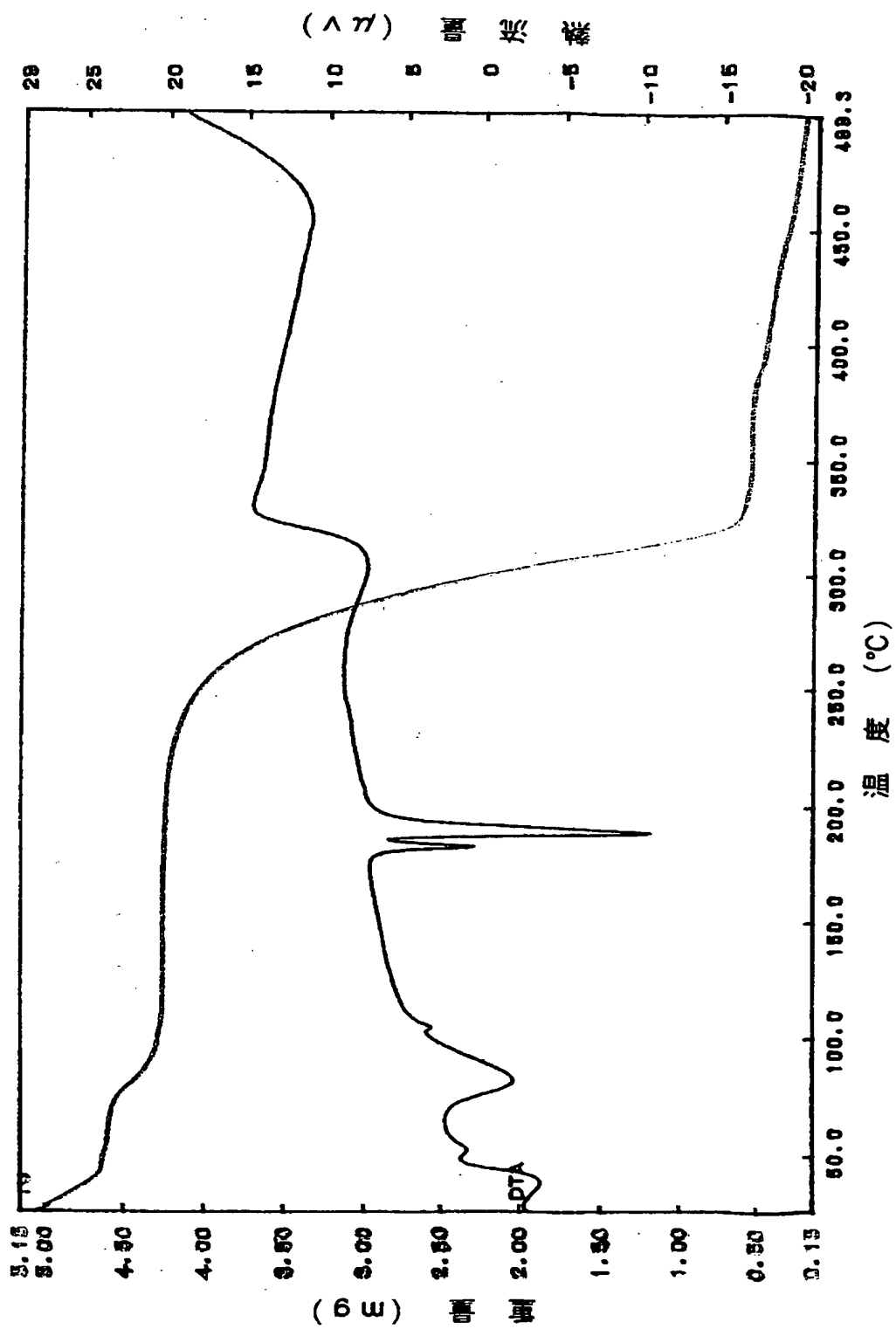


【図3】

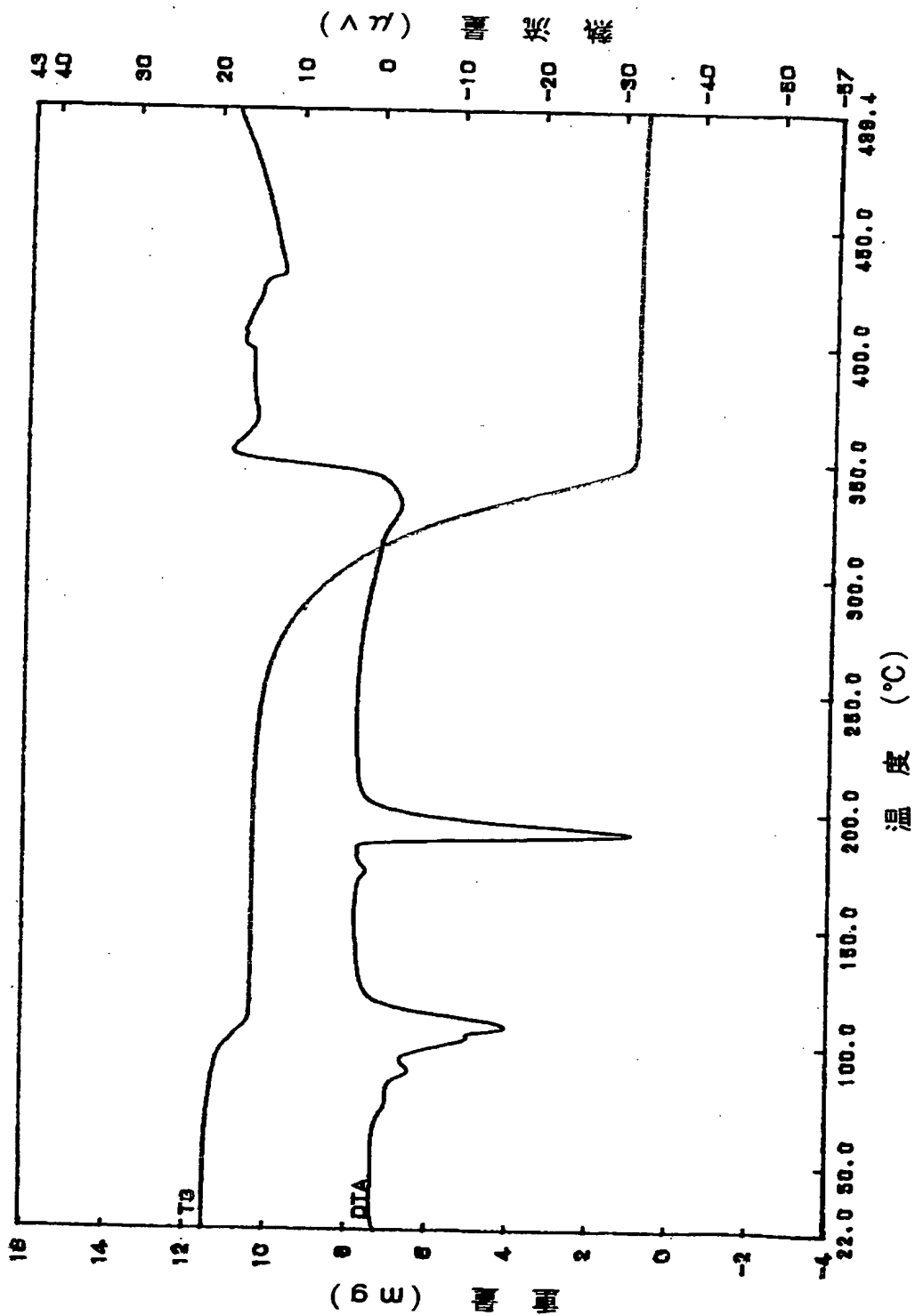




【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水素の貯蔵・運搬に有用な水素包接化合物を提供する。

【解決手段】 ホスト化合物と水素との接触反応により水素を包接した水素包接化合物。ホスト化合物を溶媒に溶解し、この溶液中に水素を流通しながらホスト化合物を再結晶させると共にホスト化合物の結晶格子中に水素分子を挿入して、この水素包接化合物を製造する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 1 7 8 7 5 5
受付番号	5 0 2 0 0 8 9 2 8 5 6
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 6 月 2 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 6月19日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 1 7 8 7 5 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 6 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿 3 丁目 4 番 7 号

氏 名

栗田工業株式会社